

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-066280

(43)Date of publication of application : 05.03.2002

(51)Int.Cl.

B01D 71/02

A61M 16/10

B01D 53/22

(21)Application number : 2000-261836

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 30.08.2000

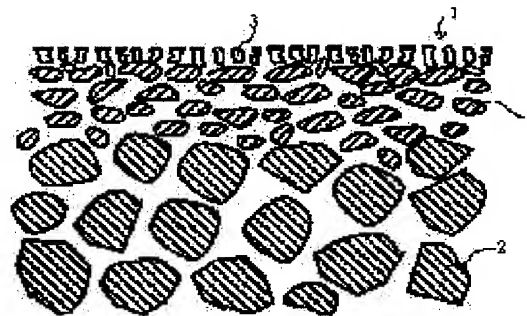
(72)Inventor : SAGOU FUMIAKI

(54) GAS SEPARATION FILTER AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a gas separation filter having heat resistance, high strength and high separation characteristics.

SOLUTION: A carbonaceous gas separation film 3, which permeates only specific gas and contains 70 wt.% or more of carbon, is formed on the surface of a ceramic porous support 2 and an intermediate layer 4 comprising a ceramic with a mean pore size of 1-10 nm is formed between the ceramic porous support 2 and the carbonaceous gas separation film 3 to manufacture the gas separation filter 1.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-66280
(P2002-66280A)

(43)公開日 平成14年3月5日(2002.3.5)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
B 0 1 D 71/02	5 0 0	B 0 1 D 71/02	5 0 0 4 D 0 0 6
A 6 1 M 16/10		A 6 1 M 16/10	B
B 0 1 D 53/22		B 0 1 D 53/22	

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2000-261836(P2000-261836)

(22)出願日 平成12年8月30日(2000.8.30)

(71)出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田島羽殿町6番地

(72)発明者 佐藤 文昭

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

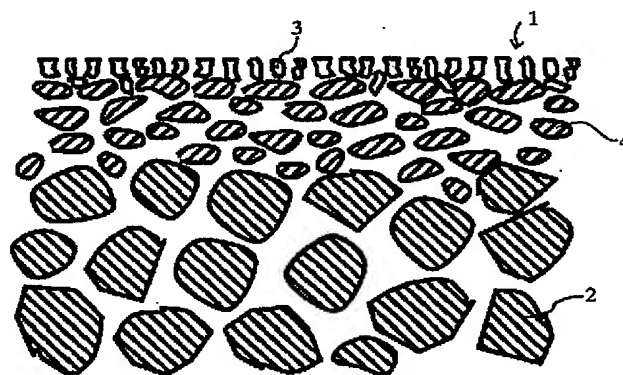
Fターム(参考) 4D006 GA41 HA26 HA77 MA02 MA03
MA06 MA08 MA09 MA22 MA31
MB04 MC03 MC05X NA46
NA49 NA51 NA62 PB17 PB62
PC41 PC71

(54)【発明の名称】 ガス分離フィルタおよびその製造方法

(57)【要約】

【課題】耐熱性、高強度で、高い分離特性を有するガス分離フィルタを提供する。

【解決手段】セラミック多孔質支持体2表面に、特定ガスのみを透過できるとともに、炭素を70重量%以上含有する炭素質ガス分離膜3を被着形成し、セラミック多孔質支持体2と炭素質ガス分離膜3との間に、平均細孔径が1nm~10nmのセラミックスからなる中間層4を形成したガス分離フィルタ1を作製する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】セラミック多孔質支持体表面に、特定ガスのみを透過できるとともに、炭素を70重量%以上含有する炭素質ガス分離膜を被着形成したガス分離フィルタであって、前記セラミック多孔質支持体と前記炭素質ガス分離膜との間に、平均細孔径が1nm～10nmのセラミックスからなる中間層を形成したことを特徴とするガス分離フィルタ。

【請求項2】前記中間層を形成するセラミックス中の炭素含有量が20重量%以下であることを特徴とする請求項1記載のガス分離フィルタ。

【請求項3】前記中間層の厚みが0.5～10μmであることを特徴とする請求項1または2記載のガス分離フィルタ。

【請求項4】前記炭素質ガス分離膜中にSiを金属換算量で0.5～20重量%含有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか記載のガス分離フィルタ。

【請求項5】セラミック多孔質支持体の表面に中間層を形成し得る液状組成物を塗布し、酸化性雰囲気中にて焼成して中間層を形成した後、該中間層の表面に樹脂を被着形成して非酸化性雰囲気中にて炭化処理して炭素分離膜を形成することを特徴とするガス分離フィルタの製造方法。

【請求項6】前記樹脂がSiを含有することを特徴とする請求項5記載のガス分離フィルタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定ガスを濃縮するプラント、水の純度を高める水処理プラントや淡水化プラント、工場排ガスや発電所から酸素や二酸化炭素等の特定ガスの分離を行う装置、食品関係、医療分野、水素ガスと酸素ガスを燃料として発電する燃料電池等として好適な炭素質分離膜を具備するガス分離フィルタおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】従来から、例えば、燃料電池や医療分野における等の酸素ガス分離用として多孔質体からなるガス分離フィルタが用いられている。かかる酸素ガス分離膜としては、例えば、特開平7-116485号公報等には、高分子膜からなるチューブ状のものや、また、特開平10-99664号公報には、炭素質分離膜を酸素製造用として用いることが記載されている。さらに、特開平4-326930号公報においては、高分子の多孔質支持体の表面に特定の芳香族系高分子膜を被着形成し、炭化して炭素質分離膜を作製することが記載され、薄く、割れの無い炭素質分離膜を作製できることが記載されている。

【0003】また、特開平10-52629号公報によると、セラミック多孔質支持体表面にシリカゾルやアルミナゾルをコーティングし乾燥し、その表面にフェノー

ル樹脂をさらにコーティングして炭化熱処理したセラミックガス分離フィルタが記載され、細孔径1nm以下の炭素質分離膜を作製することができ、酸素ガスの分離性能が向上することが記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平7-116485号公報や特開平10-99664号公報等に記載される高分子膜においては、分離膜の透過効率（透過速度）が非常に小さく、また耐薬品性、耐熱性が低いために使用条件が極端に限定されていた。また、特開平4-326930号公報の高分子を炭化した炭素質多孔質支持体を用いる方法では、耐熱性や機械的強度に欠けるという問題があった。

【0005】また、特開平10-52629号公報においては、多孔質支持体表面に中間層としてシリカゾルやアルミナゾルをコーティングし、さらにその表面に炭素質分離膜用の樹脂をコーティングした後、中間層と分離膜とを非酸化性雰囲気中にて同時に炭化熱処理することから、アルミナゾル等が炭化した中間層中に多量の炭素が残存し、中間層の気孔率が低下したり細孔径が小さくなる結果、中間層での透過抵抗が高くなり、透過ガスの透過速度が低下するという問題があった。

【0006】また、樹脂を炭化して炭素質分離膜を形成する時に、前記中間層中にアルミナゾル等の炭化によって多量の炭素が残存することから、分離膜の中間層との接着面側では樹脂中から分解したガスの分離膜外部への揮散、除去が困難となり、炭素分離膜が不均一となったりピンホールやクラックが発生する恐れがあった。

【0007】本発明は上記課題を解決するためになされたもので、その目的は、均質な欠陥の無いガス分離膜を形成できるとともに、ガス分離効率を高めることができるガス分離フィルタおよびその製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題に対しガス分離フィルタの構成について検討した結果、セラミック多孔質支持体表面に中間層形成用の液状組成物を塗布し、酸化性雰囲気中にて焼成して中間層を形成した後、該中間層表面に樹脂を被着形成して非酸化雰囲気中にて炭化熱処理してガス分離膜を形成することにより、前記中間層の細孔径を容易に制御でき、細孔容積を高めることができるとともに、炭素質分離膜中にクラックやピンホール等の欠陥を生成することなく均質な炭素質分離膜を形成できることを知見した。

【0009】すなわち、本発明のガス分離フィルタは、セラミック多孔質支持体表面に、特定ガスのみを透過できるとともに、炭素を70重量%以上含有する炭素質ガス分離膜を被着形成したものであって、前記セラミック多孔質支持体と前記炭素質ガス分離膜との間に、平均細孔径が1nm～10nmのセラミックスからなる中間層

を形成したことを特徴とするものである。

【0010】ここで、前記中間層を形成するセラミックス中の炭素含有量が20重量%以下であること、前記中間層の厚みが0.5~10 μ mであること、前記炭素質ガス分離膜中にSiを金属換算量で0.5~20重量%含有することが望ましい。

【0011】また、本発明のガス分離フィルタの製造方法は、セラミック多孔質支持体の表面に中間層を形成し得る液状組成物を塗布し、酸化性雰囲気中にて焼成して中間層を形成した後、該中間層の表面に樹脂を被着形成して非酸化性雰囲気中にて炭化処理して炭素分離膜を形成したことを特徴とするものである。

【0012】ここで、前記樹脂がSiを含有することが望ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明のガス分離フィルタの一例について、その一部拡大断面図である図1をもとに説明する。図1によれば、ガス分離フィルタ1は、セラミック多孔質支持体（以下、支持体と略す。）2と、支持体2の少なくとも一方の表面に形成された多数の細孔を有する炭素質多孔質体からなる分離膜（以下、分離膜と略す）3を具備している。

【0014】支持体2としては、ガスを透過でき、かつ構造体として必要な強度を有するとともに、分離膜3の成膜性を高める点で、0.05~2 μ mの細孔径を有することが望ましい。また、分離膜3の成膜性を高める上で、支持体2は平滑な表面を有することが望ましい。

【0015】また、高い圧力をかけることなく混合ガスが支持体2中を透過するためには、支持体2は20%以上の気孔率を有することが望ましく、また、支持体2の強度を確保し、フィルタ1を組み立てる際に、支持体2が破損したり、操作中に支持体2を構成する粒子が脱粒することを防止するためには、支持体2の気孔率が30~50%であることが望ましい。

【0016】支持体2としては、アルミナ、ジルコニア、シリカ、チタニア、コーゼライト、窒化ケイ素、炭化ケイ素等のセラミックスによって形成できるが、耐熱性が高いこと、容易に作製できること、コストの点で α -アルミナを主成分とするセラミックスからなることが望ましい。また、分離膜3の成膜性を高める上で、支持体2は表面粗さ(Ra)が0.1~2.0 μ mの平滑な表面を有することが望ましい。

【0017】また、支持体2は、管状または板状等いずれの形状でもよく、機械的な強度および体積あたりの膜面積を向上させる点から管状の形状においては外径1~10mm、肉厚0.2~3mm、長さ500mm以下、特に200~400mmであることが望ましく、板状の形状においては一辺の長さが100~1000mm、厚さ0.2~10mmの矩形形状であることが望ましい。

【0018】分離膜3としては、炭素を70重量%以

上、特に85重量%以上含有する炭素質無機膜からなり、特に、耐熱性の点で、Siを金属換算量で0.5~20重量%の割合で含有することが望ましく、これによって、室温から500℃の広い温度範囲において高いガス分離特性を得ることができる。なお、Siは分離膜3中、金属や、炭化物、酸化物または窒化物等の化合物のいずれの形態であってもよい。

【0019】ここで、上記炭素質無機膜（分離膜3）中には、特に酸素ガス等の特定のガスのみが透過可能なサイズの細孔が多数形成され、該細孔内を特定ガスのみが選択的に透過することによって、該特定ガスを分離することができる。

【0020】また、分離膜3の分離性能を向上させる上で、分離膜3内に形成される細孔の平均細孔径が0.1~1nm、特に、0.3~0.4nmであることが望ましい。

【0021】さらに、分離膜3の膜厚は、欠陥の発生の防止および特定ガスの透過効率の向上の点で、0.05~1 μ mであることが望ましく、また、分離膜3の中間層4への成膜性および密着性を向上するために、後述する中間層4の表面に存在する細孔内に一部が埋設されていてもよい。

【0022】また、本発明によれば、支持体2と分離膜3との間に、1~10nm、特に2~8nm、さらに4~6nmの支持体2の平均細孔径よりも小さく、かつ分離膜3の平均細孔径よりも大きい平均細孔径を有し、セラミックスからなる中間層（以下、中間層と略す。）4が介装されていることが大きな特徴であり、これにより、分離膜3の支持体2への成膜性が向上することから、分離膜3の厚みを薄くすることができるとともに、特定のサイズの細孔径に制御され、かつ炭素質分離膜中に欠陥が生成することなく均一に形成できるためにガス分離の処理速度が向上する。

【0023】かかる中間層4をなすセラミックスとしては、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、コーゼライト、窒化珪素および炭化珪素の群から選ばれる少なくとも1種からなることが望ましく、特に、分離膜3との結合力を高めて分離膜3の耐熱性を高めるため、また、支持体2として α -アルミナを使用する場合には、成膜性の向上の点で γ -アルミナが好適であり、その厚みは0.5~10 μ m、特に0.5~5 μ mであることが望ましい。

【0024】また、中間層4をなすセラミックス中の炭素含有量は、細孔径の制御の点、分離膜3を成膜後炭化する際に発生するガスを効率よく分離膜外へ揮散させるために、20重量%以下、特に10重量%以下、さらに5重量%以下であることが望ましい。

【0025】なお、図1のフィルタ1では、管状の支持体2の内面に中間層4および分離膜3を形成したものであったが、本発明はこれに限定されるものではなく、管

状の支持体の外面に中間層および分離膜を順次形成したものであってもよい。

【0026】また、支持体2の形状が平板状（層状）である場合には、該支持体の片面に中間層と分離膜とを順次積層すればよい。（製造方法）上記ガス分離フィルタを作製する方法の一例について説明する。まず、平均粒径0.05~10 μ m、特に平均粒径0.1~2 μ mの所定のセラミック粉末に所望の有機バインダを加え、プレス成形、押出し成形、射出成形、鋳込み成形、テープ成形等の公知の成形手段により所望の形状に成形した後、焼成することにより多孔質支持体を作製する。なお、支持体の焼成は、残留炭素の残存を防止するためには酸化性雰囲気にて焼成することが望ましい。

【0027】また、中間層を形成するための原料として、上述した材質を形成可能な粉末、コロイド、アルコキシド等を準備し、所望により有機バインダや溶媒を加えて懸濁液、コロイド溶液、ゾル溶液等の中間層用液状組成物（以下、単に中間層用液と略す。）、特に特定の細孔径の中間層を作製する点でゾル溶液を作製する。

【0028】次に、前記中間層用液を前記支持体表面に塗布する方法としては、支持体が管状体からなる場合には、送液ポンプやシリンジ（注射器）等を用いて管状体の内面に溶液を充填し、残部を排出する方法や、管状体の一端を封じた状態で溶液内へ浸漬し、引き上げる方法、さらには、溶液を管状体の外表面に塗布する方法等が適応できる。また、支持体が平板の場合は、支持体表面にスピンコート法、噴霧法等によって塗布する方法等が採用できる。なお、上記塗布法においては、支持体を加熱した状態で行うこともできる。

【0029】そして、上記中間層用液にて接着した構造体を、酸化性雰囲気中、例えば400℃以上、特に450~600℃に加熱して中間層用液中のセラミックを焼結させるとともに、中間層用液中の有機物成分を蒸発、揮散させることによって、平均細孔径1~10nmの中間層を形成する。

【0030】次に、炭素質分離膜を構成するための前駆体原料として、ポリイミド、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル酸、ポリ酢酸ビニル、ポリアミン、ポリスチレン、ポリエーテル、ポリシロキサン、ポリカーボネート、ポリスルホン、セルロースアセテート等の樹脂を準備する。上記原料の中でも、分離膜の耐熱性を高める点で、所定量のSiを含有する樹脂、特に所定量のSiを含有するポリイミドが望ましい。

【0031】上記原料を適当な溶媒にて希釈した分離膜形成用液状組成物（以下、単に分離膜用液と略す。）を作製し、これを上述した表面に中間層を被着形成した多孔質支持体の中間層表面に塗布する。分離膜用液の形成方法は、中間層の形成方法と同様の方法が採用可能であるが、特に、操作が簡単で取り扱いが容易な点で、溶液中に中間層を被着形成した支持体を浸漬して引き上げる

方法が望ましい。

【0032】そして、分離膜用液を乾燥させた後、非酸化性雰囲気中、所定の温度、例えば300~700℃にて焼成することにより、多孔質支持体の外周表面に分離膜を被着形成することができる。また、前記分離膜の成膜、焼成を繰り返してもよい。

【0033】なお、本発明における非酸化性雰囲気とは、真空中または窒素や不活性ガス中等の酸素濃度が0.01MPaより低い雰囲気を指し、酸化性雰囲気とは、大気中等の酸素濃度が0.01MPa以上の雰囲気を指す。（モジュール）上記方法によって得られる本発明のガス分離フィルタを用いて被処理ガス中から特定ガスを分離する方法について、図2に示す本発明のガス分離フィルタを具備するガス分離装置の一例についての概略断面図を基に説明する。図2によれば、ガス分離モジュール（以下、単にモジュールと略す。）5は、円筒管状のガス分離フィルタ1が複数本収束され、その両端が支持部材6に接着、固定された収束体7がハウジング8内に収納されている。

【0034】ハウジング8は、耐熱性のガラス、ステンレス等の金属、アルミナやジルコニア等のセラミックス等のガスまたは液体を透過しない部材によって形成され外部から気密に封止されるものであるが、耐熱衝撃性が高いことが望ましく、また、ハウジング8内を加圧または減圧する場合には機械的強度の高いステンレス等の金属が好適であり、概略管状体からなることが望ましい。

【0035】さらに、支持部材6は、ガスまたは液体が透過しない緻密なアルミナ、シリカ、コーディライト、フォルステライト、ステアタイト、ジルコニア、炭化珪素、窒化珪素等のセラミックス、ステンレス、チタン、アルミニウム等の金属、ガラスから選ばれる少なくとも1種からなるが、多孔質支持体2との熱膨張率が $\pm 1 \times 10^{-6}$ /℃以内で近似していることが望ましい。

【0036】さらに、図2によれば、収束体7を支持する支持部材6はハウジング8内に配設された固定部材10にグランドパッキング、金属製や樹脂製またはゴム製のガスケット11を介在させて固定、封止されている。これによりモジュール5の支持部材6によって仕切られる領域の気密性を高めてガスまたは液体分離性能を向上させることができるとともに、フィルタの脱着が可能となり、かつモジュール5の外部からの機械的振動や衝撃等による影響を低減できる。

【0037】また、ハウジング8には被処理ガスまたは液体を導入するための被処理ガス供給口12と、前記混合ガスまたは液体を管状のフィルタ1表面に接触せしめて管状のフィルタ1内を透過した特定のガスまたは液体を回収または排出するための透過ガス排出口13と、前記混合ガスまたは液体の残部を排出または回収するための残部ガス排出口14とが形成されている。

【0038】具体的には、図1によれば、透過ガス排出

口13は、ハウジング8内に収納された支持部材6間の側壁部に1つ設けられているが、ガスまたは液体分離効率を高める上では被処理ガス供給口12に近い側に近接する位置に設けられることが望ましく、また、複数設けられてもよい。

【0039】そして、被処理ガス供給口12からハウジング8内の支持部材6の間に導入された被処理ガスまたは液体は、その一部が分離膜3から管状のフィルタ1内を透過して収束体7外のハウジング8内に収納された支持部材6間の領域へ移動し、さらに透過ガス排出口13からモジュール5外へ排出される。他方、前記被処理ガスまたは液体の残部は、残部ガス排出口14からモジュール5外へ排出される。さらに、被処理ガス供給口12または透過ガス排出口13を加圧または減圧することにより両者間に差圧を設けてガスまたは液体分離性能を高めることも可能である。

【0040】また、図1、2のモジュール5は円筒管状のフィルタ管であったが本発明はこれに限定されるものではなく、図3の本発明のガス分離フィルタを具備する他のガス分離モジュールについて概略断面図に示すように平板形状のフィルタであってもよい。

【0041】図3によれば、モジュール20は、矩形板状からなる支持体21の一方の表面に中間層22および分離膜23を被着形成した板状のガス分離フィルタ層（以下、単にフィルタ層と略す。）24が所定間隔離間して複数層積層された前記積層体が形成されており、前記積層体のフィルタ層24間には一層おきに異なる位置に支持部材26が設けられており、特に支持体21側面を覆うように封止、固定されている。また、被処理ガス供給口側27と対向する側面である残部ガス排出口側28にも同様に支持部材26が配設されている。

【0042】つまり、被処理ガス供給口側27面と隣接する側面のうちの一方に形成された透過ガス排出口側30には、被処理ガス供給口側27の支持部材26が配設されないフィルタ層24間に支持部材29が封止、固定され、これによって被処理ガス供給口側27には支持部材29の厚みの空間部31が、透過ガス排出口側30には支持部材26厚みの空間部32がそれぞれ形成されている。なお、透過ガス排出口側30と対向する側面は支持部材26および29または壁体等によってすべて外部から封止されている。

【0043】つまり、前記積層体の1つの側面に被処理ガス供給口が、他の側面に透過ガス排出口が、さらに他の側面に残部排出口が形成されるように支持部材26および支持部材29が配設されている。

【0044】また、モジュール20においては、被処理ガス供給口側27からガスまたは液体の被処理物をモジュール20内の空間部31内に導入して、フィルタ層24の分離膜23にて特定ガスまたは液体のみを空間部32に透過し透過ガス排出口側30に排出するとともに、

フィルタ層24を透過しない残部ガスまたは液体を被処理ガス供給口側27と対向する側面側である残部ガス排出口側28に排出することにより特定ガスまたは液体を分離することが可能である。

【0045】なお、上述したフィルタにおけるガスの透過経路としては、支持体21、中間層22、分離膜23の順にガスが透過してもよく、逆に、分離膜23を透過した後、中間層22、支持体21の順に透過してもよい。また、支持体21が管状体形状からなる場合には、管状体の内面に被処理ガスを流し、管状体の外面にガスを透過させ、分離、回収することもでき、逆に、管状体の外面に被処理ガスを流しながら、管状体の内面にガスを透過させることもできる。

【0046】また、ガス分圧を低める方法としては、特定のガスの排出面側（透過ガス排出口側30に該特定のガス以外のガスを流すこともできるが、該特定のガスを含む被処理ガス供給面側27の気圧よりもガス排出面側の気圧を低めることにより、より効率的に前記特定のガスの分離が可能である。

【0047】また、上記気圧差を設ける方法としては、ガス排出面側を減圧する方法、前記特定のガスを含む混合ガス供給面側を加圧する方法、さらに、上記2つの方法を併用する方法のいずれでもよく、特に、ガスの分離効率向上のためには前記気圧差が10kPa以上であることが望ましい。

【0048】上記構成からなる本発明のガス分離フィルタは、薄く、かつ均質な分離膜を作製できることから、特に、常温から500℃までの広い温度範囲にわたって高いガス分離性能を維持することができ、例えば、被処理ガスとして空気をを用いた場合、酸素濃度24～90体積%の透過ガスを得ることができる。

【0049】

【実施例】（実施例1）純度99.9%、平均粒径0.1μmのアルミナ粉末に対して、所定の有機バインダ、潤滑剤、可塑剤および水を添加、混合し、押出成形にて円筒管状の成形体を作製した後、1300℃にて焼成して、外径3.0mm、内径2.0mm、長さ300mmで、平均細孔径0.16μm、気孔率32%を有するα-アルミナ多孔質管を作製した。

【0050】また、水110molに対してアルミニウムセカンダリーブトキシドを1mol添加して加水分解し、さらに硝酸を添加した後、16時間還流してペーマイトゾルを作製した。そして、上記の支持体の先端部に栓をして、前記ペーマイトゾル溶液内に含浸して60秒間保持し、5mm/秒の速度で取り出し、室温で2時間乾燥してペーマイトゾルを乾燥した後、大気中、表1に示す温度で焼成する工程を4回繰り返して前記α-アルミナ質多孔質支持体の外表面に厚み5μmのγ-アルミナからなる中間層を被着形成した。

【0051】次に、表1に示す分離膜用の原料に対し

て、N-2-メチルピロリドン（NMP）を加えて分離膜用溶液とし、前記中間層を形成した支持体に中間層形成方法と同様な方法によって、該溶液を支持体の中間層形成面に被着形成し、表1の温度にて焼成して厚み0.2 μm のガス分離フィルタを作製した。なお、分離膜および中間層の厚みはSEM写真より算出した。

【0052】得られたフィルタについて、中間層の平均細孔径をアルゴン吸着法によって測定した。さらに、中間層および分離膜中の炭素含有量、および分離膜中のSi含有量をX線電子分光分析法によって測定した。結果は表1に示した。

【0053】さらに、得られたフィルタを197本収束した収束体を具備する図2のガス分離装置を作製し、装置内を500℃に加熱した状態で、被処理ガス供給口から空気をフィルタ内面側に導入して、外面側に透過した窒素ガスと酸素ガスの濃度をクロマトグラフィにて測定し、各ガスの透過係数を測定した。そして、酸素ガスの透過係数、および窒素ガスの透過係数（ N_2 ）に対する酸素ガスの透過係数（ O_2 ）の比（ O_2/N_2 ）である透過係数比を算出した。酸素ガスの透過係数および酸素ガスの透過係数比を表1に示した。

【0054】（実施例2）実施例1の中間層形成用のベ*

試料 No.	中間層	分離膜	中間層		分離膜		透過係数 ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$)	透過係 数比
	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	細孔 径(nm)	炭素量 (重量%)	Si量 (重量%)	炭素量 (重量%)		
1	500	550	5	1	<0.1	89	3.12×10^{-8}	3.2
2	500	550	5	1	2	87	2.48×10^{-8}	3.1
3	500	550	5	1	5	84	2.78×10^{-8}	2.9
4	500	550	5	1	10	80	2.93×10^{-8}	2.7
5	400	550	8	5	2	87	3.38×10^{-8}	2.0
6	600	550	3	<0.5	2	87	1.23×10^{-8}	2.3
7	500	400	5	1	2	79	1.01×10^{-8}	1.5
8	500	650	5	1	2	91	6.5×10^{-8}	1.9
9	500	550	8	1	2	87	8.0×10^{-8}	1.6
10	500	550	10	1	2	87	9.2×10^{-8}	1.5
* 11	—	550	0.3	25	2	68	8.7×10^{-9}	1.2
* 12	—	—	—	—	2	68	7.6×10^{-7}	0.9

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0059】表1の結果から明らかなように、中間層を形成しない試料No. 12では、分離膜内にクラックやピンホールが発生してガス分離特性が著しく低下した。また、中間層を非酸化性雰囲気中にて焼成した試料No. 11では、中間層の細孔径が1nmより小さく、また、分離膜炭化時に分離膜内に微少なピンホールが発生してガス分離特性が低下した。

【0060】これに対して、本発明に従い酸化性雰囲気中にて焼成して特定の細孔径を有する中間層を形成した試料No. 1~9では、いずれも透過ガス中の酸素ガスの透過係数が $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 以上、窒素との透過係数比が1.5以上の高いガス分離特

*—マイトゾルに代えて、微粒の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末に有機バインダと水を加えて中間層用溶液を形成する以外は、実施例1と同様にガス分離フィルタおよびガス分離装置を作製し、評価した（試料No. 9）。結果は表1に示した。

【0055】（実施例3）実施例1の中間層形成用のベ—マイトゾルに代えて、チタニアゾルを用いる以外は、実施例1と同様にガス分離フィルタおよびガス分離装置を作製し、評価した（試料No. 10）。結果は表1に示した。

【0056】（比較例1）実施例1のガス分離フィルタに対して、中間層を分離膜とともに非酸化性雰囲気中にて焼成する以外は実施例1と同様にしてフィルタおよびガス分離装置を作製し、同様に評価した（試料No. 11）。結果は表1に示した。

【0057】（比較例2）実施例1のガス分離フィルタに対して、中間層を形成しない以外は、実施例1と同様にしてフィルタおよびガス分離装置を作製し、同様に評価した（試料No. 12）。結果は表1に示した。

【0058】

【表1】

性を示した。

【0061】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明のガス分離フィルタによれば、セラミック多孔質支持体表面にゾルを被着形成した後、あらかじめ酸化性雰囲気中にて焼成した中間層とした後、該中間層表面に樹脂を被着形成して非酸化雰囲気中にて炭化熱処理することにより、前記中間層の気孔径を容易に制御し、気孔率を高めることが出来るとともに、炭素質分離膜中にクラックやピンホール等の欠陥を生成することなく均質な炭素質分離膜を形成でき、耐熱性に優れ、高いガス分離特性を得ることができる。

11

12

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のガス分離フィルタの一例についての一部拡大断面図である。

【図2】本発明のガス分離フィルタを具備するガス分離装置の一例を示す概略断面図である。

【図3】本発明のガス分離フィルタの他の一例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 ガス分離フィルタ（フィルタ）
 2、21 セラミック多孔質支持体（支持体）
 3、23 ガス分離膜（分離膜）
 4、22 中間層
 5、20 ガス分離モジュール（モジュール）

* 6、26、29 支持部材

7 収束体

8 ハウジング

10 固定部材

11 ガasket

12 被処理ガス供給口

13 透過ガス排出口

14 残部ガス排出口

24 ガス分離フィルタ層（フィルタ層）

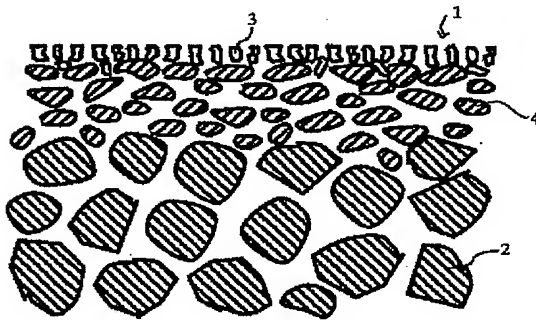
10 31、32 空間部

27 被処理ガス供給口側

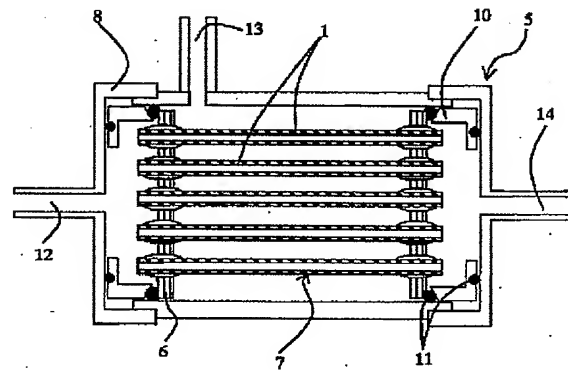
28 残部ガス排出口側

* 30 透過ガス排出口側

【図1】



【図2】



【図3】

